

DERWENT-ACC-NO: 1980-47258C

DERWENT-WEEK: 198027

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Beta-spodumene product prodn. - by  
firing a petalite and metal oxide moulding compsn., useful  
as parts for heat exchangers

PATENT-ASSIGNEE: NGK SPARK PLUG CO LTD[NITS]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0141648 (November 16, 1978)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO        | PAGES | PUB-DATE      |     |
|---------------|-------|---------------|-----|
| LANGUAGE      |       | MAIN-IPC      |     |
| JP 55067563 A |       | May 21, 1980  | N/A |
| 000           | N/A   |               |     |
| JP 85025386 B |       | June 18, 1985 | N/A |
| 000           | N/A   |               |     |

INT-CL (IPC): C04B035/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55067563A

BASIC-ABSTRACT:

beta-Spodumene products prodn. comprises (1) moulding a mixed powder of 98.5-96.5% petalite and 1.5-3.5% (as oxide) of oxide of Mg, Ca or Ti or cpd. capable of forming these oxides by firing e.g. MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, etc. and (II) firing the moulding.

The resultant beta-spodumene products have low thermal expansion coefft. and can be made into various forms (e.g. thick or thin wall goods, complex-form goods, etc.). Consequently they can be useful as parts for heat exchangers, quick-heating and -cooling tools, heaters, catalyst

carriers, etc.

TITLE-TERMS: BETA SPODUMENE PRODUCT PRODUCE FIRE PETALITE  
METAL OXIDE MOULD

COMPOSITION USEFUL PART HEAT EXCHANGE

DERWENT-CLASS: J04 L02

CPI-CODES: J04-E03; J08-D01; L02-G11; L02-G12;

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-67563

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/18

識別記号

庁内整理番号  
7417-4G

⑭ 公開 昭和55年(1980)5月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ β-スポヂュメン製品の製造法

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

日本特殊陶業株式会社内

⑯ 特 願 昭53-141648

⑰ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社

⑱ 出 願 昭53(1978)11月16日

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

⑲ 発 明 者 高井邦男

明 細 書

1 発明の名称

β-スポヂュメン製品の製造法

2 特許請求の範囲

ベタライト98.5～96.5%とMg、Ca又はTiの酸化物又は焼成中前記酸化物になる化合物を酸化物換算で1.5～3.5%とよりなる粉末を成形して、焼成することを特徴とするβ-スポヂュメン製品の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は低熱膨張係数をもつβ-スポヂュメン製品を製造するための改良方法に関するものである。

一般に云はれるベタライトは温度670℃以上に加熱すればβ-スポヂュメンの固溶体になるが固溶されないSiO<sub>2</sub>がα-石英の状態にて残存する。このα-石英は573℃の温度にてβ-石英に変態するが、この時変態膨張を起すため、ヒートサイクルにより製品に微小クラックを生じ最終的には破壊するためα-石英の存在は好ましくない。

従来β-スポヂュメン(理論組成を基にした分子式Li<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・48SiO<sub>2</sub>)製品は葉燐石やベタライト(理論組成を基にした分子式Li<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・88SiO<sub>2</sub>)とLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>との混合物を焼成することにより得られていたが、該Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が高価格であること、得られた製品の強度が低いこと、泥漿澱み成形を行う場合は成形時に加える水にLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のリチウムイオンが溶出して、これが二次凝集を起して成形出来ず、また組成が変化し目的の製品が得られない欠点があった。

本発明者らは上記欠点を解消するためになされたものでベタライト98.5～96.5重量%(以下%に省略記入)とMg・Ca又はTiの酸化物又は焼成中前記酸化物になる化合物を酸化物換算で1.5～3.5%とを混合して、成形し、焼成することを特徴とするβ-スポヂュメン製品の製造法を提供するものである。

上記ベタライト原料中に含まれるα-石英やベタライトの分解により生成するα-石英を化合物として吸収し、β-スポヂュメンに完全固溶させ

るのに  $MgO \cdot CaO \cdot TiO_2$  を 1.5~3.5 % を加え焼成することにより吸水性のない緻密な低膨張係数をもち、かつ強度のある  $\beta$ -スボデューメンを得ることが出来る。また  $MgO \cdot CaO \cdot TiO_2$  の他に焼成中これらに変化する化合物は何れも本発明の技術範囲に含まれる。例えば  $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$  等である。

以上により得られた素地は複雑形状品や肉厚、肉薄品の別により泥漿鋳込み成形、押出成形、金型プレス成型、ラバープレス成型、射出成形等に行われる。

次に実施例にもとずいて説明する。

#### 実施例 1

化学組成  $Li_2O$  4.1%、 $Al_2O_3$  16.62%、 $Na_2O$  0.62%、 $SiO_2$  77.13%、 $K_2O$  0.47%、 $CaO$  0.01%、 $Fe_2O_3$  0.04%、 $MgO$  0.16%、 $IGLoss$  0.78% 合計 99.93% の天然産ベタライト（以下ベタライトと省略記入）を乾式粉砕し大部分を  $10\mu$  以下にした。これとマグネシヤ、カルシヤ、チタニヤの平均粒径  $10\mu$  の粉末を第 1 表の組成の割合に 13 種類（試料 № 1

- 3 -

～ № 13) をボールミルで 24 時間湿式粉砕混合し、得られた泥漿にカルボキシルメチルセルローズ符号 (C、M、C) 0.5% を混合し、水分 32% に調製した。

この泥漿を用い、鋳込み成形にて幅 12mm、長さ 40mm 厚さ 5mm の板を製作し、吸水率、X 線回折、抗折力、熱膨張測定用試料を第 1 表附記に示す寸法に切り出して電気炉を用い約  $150^\circ C/Hr$  の速度にて昇温し所定温度で約 30 分間保持して焼成した。

尚比較のため焼成後  $\beta$ -スボデューメンを合成できるようにベタライト 82 重量部に  $Li_2CO_3$  9.9 重量部、 $Al_2O_3$  13.7 重量部を加え同様に粉砕後同様の方法で泥漿を調製し鋳込み成形を行ったが  $Li_2CO_3$  よりリチウムイオンが溶出し二次凝集を起して成形出来なかった。

実施例焼成品の諸特性を第 1 表附記に示す測定装置及び方法にて各試料につき測定して第 1 表に示す。これらの値より大略考察するにベタライト単味による試料 № 1 とベタライト 99.5% にマグネシヤ 0.5% を加えた組成の試料 № 2 では  $SiO_2$  が固

- 4 -

溶されず  $\alpha$ -石英として残存し、 $\alpha \rightarrow \beta$  転移にて変態膨張を生ずる。この状態を示すのが第 1 図で図中の点線曲線は試料 № 1 を示し、実線曲線は試料 № 5 を示す。これから判るように № 1 は  $500 \sim 600^\circ C$  の間で屈折点をもち又膨張係数も大となり一方本発明による № 5 は屈折点がない。

次に試料 № 2 及び № 3 のベタライト 99.5~99.9% にマグネシヤ 0.5~1.0% を加えた組成では吸水率が 7~10% 有り、抗折力も  $250 \sim 350 kg/cm^2$  と弱く製品として使用出来ない。

試料 № 4 ~ № 7 の本発明でのベタライト 98.2~96.7% にマグネシヤ 1.8~3.3% を加えた組成では吸水率 0%、X 線回折ではすべて  $\beta$ -スボデューメンであり、抗折力  $750 \sim 800 kg/cm^2$ 、熱膨張係数は  $20 \sim 800^\circ C$  の間で  $1.2 \times 10^{-6}$  と良好である。

試料 № 8、№ 9 のベタライト 96.0、95.0% にマグネシヤ 4.0、5.0% を加えた組成では焼成温度幅が狭くなり緻密体が得にくく  $\alpha$ -石英が残存している。

試料 № 10、№ 11 はベタライト 98.0~96.7% にカ

ルシヤ 2.0~3.3% を加えた組成での本発明であり吸水率は実質的になく、X 線回折ではすべて  $\beta$ -スボデューメンであり、抗折力  $750 \sim 800 kg/cm^2$ 、熱膨張係数は  $20 \sim 500^\circ C$  の間で  $1.1 \times 10^{-6}$  であり良好である。

試料 № 12、№ 13 はベタライト 98.0~96.7% にチタニヤ 2.0~3.3% を加えた組成での本発明であり吸水率は実質的になく、X 線回折では、すべて  $\beta$ -スボデューメンであり、抗折力  $750 \sim 800 kg/cm^2$ 、熱膨張係数は  $20 \sim 500^\circ C$  の間で  $1.9 \times 10^{-6}$  であり良好である。

- 5 -

- 6 -

第 1 表

| 試料<br>No. | 組 成 (重量%)               | 焼 成<br>温度 範 圍 | 吸 水 率<br>(%) | X 線回折             | 抗折力 *1<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 熱膨張係数                    |                      | 備 考                                   |
|-----------|-------------------------|---------------|--------------|-------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------------------|
|           |                         |               |              |                   |                                 | 測定値                      | 測定                   |                                       |
| 1         | ベタライト 100               | 1250°C<br>±10 |              | β-スポンデュメン<br>α-石英 | 100~750                         | 1.3×<br>10 <sup>-6</sup> | 温度範囲<br>20<br>~800°C | 550°C附近にて石英の<br>α-β 転移による変形<br>膨張を生ずる |
| 2         | ベタライト 99.5<br>マグネシヤ 0.5 | 1200°C<br>±15 | 10~15        | β-スポンデュメン<br>α-石英 | 250~300                         | 1.3×<br>10 <sup>-6</sup> | 20<br>~800°C         | "                                     |
| 3         | ベタライト 99.0<br>マグネシヤ 1.0 | 1200°C<br>±15 | 7~10         | β-スポンデュメン         | 300~350                         | 1.3×<br>10 <sup>-6</sup> | 20<br>~800°C         | 吸水性有り<br>強度弱い                         |
| 4         | ベタライト 98.2<br>マグネシヤ 1.8 | 1200°C<br>±15 | 0            | β-スポンデュメン         | 750~800                         | 1.2×<br>10 <sup>-6</sup> | 20<br>~800°C         | 本発明                                   |
| 5         | ベタライト 98.0<br>マグネシヤ 2.0 | 1200°C<br>±15 | 0            | β-スポンデュメン         | 750~800                         | 1.2×<br>10 <sup>-6</sup> | 20<br>~800°C         | 本発明                                   |
| 6         | ベタライト 97.0<br>マグネシヤ 3.0 | 1200°C<br>±15 | 0            | β-スポンデュメン         | 750~800                         | 1.2×<br>10 <sup>-6</sup> | 20<br>~800°C         | 本発明                                   |
| 7         | ベタライト 96.7<br>マグネシヤ 3.3 | 1200°C<br>±15 | 0            | β-スポンデュメン         | 750~800                         | 1.2×<br>10 <sup>-6</sup> | 20<br>~800°C         | 本発明                                   |
| 8         | ベタライト 96.0<br>マグネシヤ 4.0 | 1150°C<br>±10 | 7~10         | β-スポンデュメン<br>α-石英 | -                               | -                        | -                    | 焼成温度範囲が狭くなり<br>緻密体が得にくい。              |
| 9         | ベタライト 95.0<br>マグネシヤ 5.0 | 1150°C<br>±10 | 10~15        | β-スポンデュメン<br>α-石英 | -                               | -                        | -                    | "                                     |
| 10        | ベタライト 98.0<br>カルシヤ 2.0  | 1250°C<br>±15 | 0            | β-スポンデュメン         | 750~800                         | 1.1×<br>10 <sup>-6</sup> | 20<br>~500°C         | 本発明                                   |
| 11        | ベタライト 96.7<br>カルシヤ 3.3  | 1240°C<br>±15 | 0            | β-スポンデュメン         | 750~800                         | 1.1×<br>10 <sup>-6</sup> | 20<br>~500°C         | 本発明                                   |
| 12        | ベタライト 98.0<br>チタニヤ 2.0  | 1280°C<br>±15 | 0            | β-スポンデュメン         | 750~800                         | 1.9×<br>10 <sup>-6</sup> | 20<br>~500°C         | 本発明                                   |
| 13        | ベタライト 96.7<br>チタニヤ 3.3  | 1260°C<br>±15 | 0            | β-スポンデュメン         | 750~800                         | 1.9×<br>10 <sup>-6</sup> | 20<br>~500°C         | 本発明                                   |

\*1 抗折力は新興通信工業製の万能試験機を使用、試料 4×8×25mmにて JIS 4104 により測定した。

\*2 熱膨張係数は理学電気製の微小定荷重熱膨張計を使用し試料寸法 5φ×20mm

1字削除

- 7 -

以上の如くベタライト 98.5~96.5%とマグネシヤ、カルシヤ又はチタニヤを 1.5~3.5%加えた本発明の組成では熱膨張係数を除く特性値はほぼ同一のものであった。熱膨張係数はカルシヤを加えた組成では測定温度範囲 (20~500°C) では  $1.1 \times 10^{-6}$  /°C であるが 20~800°C の値は  $1.5 \times 10^{-6}$  となり、マグネシヤを加えた組成の値  $1.2 \times 10^{-6}$  より大きい値を示している。又チタニヤを加えた組成での 20~800°C の温度範囲では  $2.0 \times 10^{-6}$  となり、マグネシヤ、カルシヤ、チタニヤの順に熱膨張係数は大きくなっている。これら特性値を再度確認するため第 1 表の試料 No. 5 (ベタライト 98.0% マグネシヤ 2.0%) と試料 No. 10 (ベタライト 98.0% カルシヤ 2.0%) 及び試料 No. 12 (ベタライト 98.0% チタニヤ 2.0%) の第 1 表以外の諸特性を測定したところ以下の様な値であった。

ヤング率、各々  $5.0 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup>、耐圧強度、2400~2500 kg/cm<sup>2</sup>、熱伝導率 (25°C) 0.0035 cal/cm<sup>2</sup>・sec・°C、熱衝撃性 600~650°C であり何れも優劣なく良好であった。以上の測定に使用した装置名

方法、試料寸法はヤング率では新興通信工業製の万能試験機で三点曲げ方式でスパン 20mm であり試料寸法 30×5×10mm を使用した。

耐圧強度は同じく新興通信工業製の万能試験機で試料水法 5×5×5mm を使用。熱伝導率は三鬼エンジニアリング製の熱定数測定装置でレーザーフラッシュ方式であり試料寸法 9φ×1.2mm を使用。熱衝撃性は新興通信工業製の万能試験機でハッセルマン方式であり、所定温度で 15 分間保持後、水中に投下してから試料の曲げ強度を測定し強度劣化を起さない限界温度差を示す。30×5×10mm の試料を使用した。又、鋳ぐるみテストでは外径 24mm 長さ 80mm の円筒を内径 50mm 高さ 80mm の鋳型の中央に設置し、780°C の溶融アルミニウム合金を円筒の外周と鋳型の間に流し込み冷却後キ裂を調べた結果では何れも良好であり、比較のため用いた表 1 の No. 1、No. 2、No. 3 と同質の試料は何れもキ裂が入った。

## 実施例 2

実施例 1 と同一の原料にて同一の重量割合にて

- 8 -

- 9 -

調合し、ボールミルで24時間湿式混合し乾燥して粉末とした。その粉末にパラフィン5%を加え金型プレスで1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて実施例1の測定試料と同一寸法にて成形した。乾燥後電気炉を用い約150°C/Hrの昇温にて所定温度で約30分間保持して焼成を行った。焼成品の諸特性を実施例1と同一装置及び方法にて各試料につき測定し第2表に示す。

第2表は実施例1の第1表に記載した試料の中から№1、2、8、9を除いた以外は総て同じ要領で記載した。

- 10 -

第 2 表

| 試料<br>№ | 組 成 (重量%)               | 焼 成<br>温度幅    | 特 性        |                  |                              |                               | 備 考                           |
|---------|-------------------------|---------------|------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|         |                         |               | 吸水率<br>(%) | X線回折             | 抗折力<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 熱膨張係数<br>測定値 測定温度範囲           |                               |
| 1A      | ベタライト 100               | 1250°C<br>±10 | 0          | β-スボヂュメン<br>α-石英 | 720~770                      | 1.3×10 <sup>-6</sup> 20~800°C | 550°C附近にて石英のα-β転移による変形膨張を生ずる。 |
| 4A      | ベタライト 98.2<br>マグネシヤ 1.8 | 1200°C<br>±15 | 0          | β-スボヂュメン         | 780~830                      | 1.2×10 <sup>-6</sup> 20~800°C | 本発明                           |
| 5A      | ベタライト 98.0<br>マグネシヤ 2.0 | 1200°C<br>±15 | 0          | β-スボヂュメン         | 780~830                      | 1.2×10 <sup>-6</sup> 20~800°C | 本発明                           |
| 6A      | ベタライト 97.0<br>マグネシヤ 3.0 | 1200°C<br>±15 | 0          | β-スボヂュメン         | 780~830                      | 1.2×10 <sup>-6</sup> 20~800°C | 本発明                           |
| 7A      | ベタライト 96.7<br>マグネシヤ 3.3 | 1200°C<br>±15 | 0          | β-スボヂュメン         | 780~830                      | 1.2×10 <sup>-6</sup> 20~800°C | 本発明                           |
| 10A     | ベタライト 98.0<br>カルシヤ 2.0  | 1250°C<br>±15 | 0          | β-スボヂュメン         | 780~830                      | 1.1×10 <sup>-6</sup> 20~500°C | 本発明                           |
| 11A     | ベタライト 96.7<br>カルシヤ 3.3  | 1240°C<br>±15 | 0          | β-スボヂュメン         | 780~830                      | 1.1×10 <sup>-6</sup> 20~500°C | 本発明                           |
| 12A     | ベタライト 98.0<br>チタニヤ 2.0  | 1280°C<br>±15 | 0          | β-スボヂュメン         | 780~830                      | 1.9×10 <sup>-6</sup> 20~500°C | 本発明                           |
| 13A     | ベタライト 96.7<br>チタニヤ 3.3  | 1260°C<br>±15 | 0          | β-スボヂュメン         | 780~830                      | 1.9×10 <sup>-6</sup> 20~500°C | 本発明                           |

- 11 -

実線はNo 5、点線はNo 1を示す。

特許出願人

日本特殊陶業株式会社

代表者

小川修次

焼成温度幅及び特性の吸水率、X線回折、熱膨張係数の値は実施例1の第1表と殆んど変化なく、唯、抗折力のみ第1表の各試料の値より20~30 kg/cm<sup>2</sup>程度向上した測定値を示している。

又、本発明はベタライト中の $\alpha$ -石英を化合物として吸収し $\beta$ -スボヂュメンに完全に固着して、変態膨張を起すことなく吸水性のない緻密な低膨張係数をもちヒートサイクルに強い製品が得られかつ、泥漿鋳込成形時に加える水に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の礫にリチウムイオンが溶出して二次凝集を起す事がなく、組成の変化のない目的の製品が得られる。

以上の様な材質及び特性値を有する本発明の $\beta$ -スボヂュメンは肉厚もの、肉薄もの、複雑形状品等により鋳込、押出、金型、ラバープレス、射出成形の何れを利用しても製作出来るため、熱交換器用部品、急熱急冷用器具、暖房器具用部品、触媒担体や熱伝導が小さいことから自動車エンジン内部の断熱材部品としての利用が期待される。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は試料No 1とNo 5との熱膨張曲線であり

- 12 -

- 13 -

第 1 図

